

多种单质，如斜方硫（燃烧热为 $297\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）、单斜硫等。 H_2S 可除去废水中 Hg^{2+} 等重金属离子， H_2S 水溶液在空气中会缓慢氧化生成 S 而变浑浊。

5. 下列说法正确的是 ()

- A. 斜方硫和单斜硫互为同位素
 B. H_2S 的沸点比 H_2O 低
 C. $1\text{mol} [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 中含有 4mol σ 键
 D. Si—Si 键的键能大于 Si—O 键的键能

6. 下列化学反应表示正确的是 ()

- A. SiHCl_3 转化为高纯硅: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$
 B. 向 CuSO_4 溶液中加入小粒金属钠: $2\text{Na} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + 2\text{Na}^+$
 C. 斜方硫燃烧: $\text{S}(\text{s}, \text{斜方硫}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 297\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 D. 铝—空气电池 (碱性电解液) 放电时的负极反应, $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

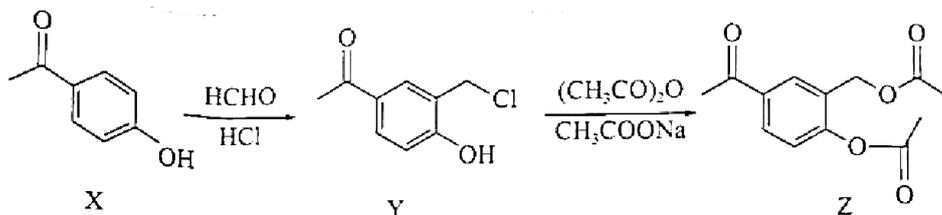
7. 下列物质的性质与用途具有对应关系的是 ()

- A. 熔融 MgCl_2 能电解, 可用作冶炼镁的原料
 B. H_2S 具有还原性, 可除去废水中的 Hg^{2+}
 C. 钠的密度比钾大, 可用于冶炼金属钾
 D. 晶体硅熔点高、硬度大, 可用作通讯设备的芯片

8. 硫及其化合物的转化具有重要应用。下列说法不正确的是 ()

- A. 实验室制取少量 SO_2 的原理: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 B. 实验室检验 SO_2 既具有氧化性也具有还原性: $\text{S} \xleftarrow{\text{Na}_2\text{S}} \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{SO}_4^{2-}$
 C. 工业上接触法制硫酸过程中物质转化: $\text{FeS}_2 \xrightarrow[\text{高温}]{\text{O}_2} \text{SO}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}, \Delta]{\text{O}_2} \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$
 D. 工业上用 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱除天然气中的 H_2S : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$

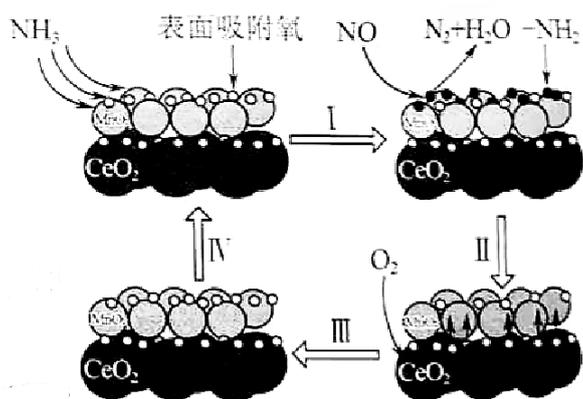
9. 化合物 Z 是合成药物沙丁胺醇的重要中间体, 其合成路线如下:



已知: $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 过程中, X 先与 HCHO 发生加成反应, 再与 HCl 发生取代反应。下列说法正确的是 ()

- A. X 分子中所有原子在同一平面上
 B. $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的中间产物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$
 C. Z 最多能与 2mol NaOH 反应
 D. X、Y、Z 可用 FeCl_3 溶液和 AgNO_3 溶液进行鉴别

10. $\text{MnO}_2 - \text{CeO}_2$ 催化剂能催化 NH_3 脱除烟气中的 NO ，反应为 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 4\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，其机理如题 10 图所示。下列说法正确的是（ ）



题 10 图

A. 该反应 $\Delta S < 0$

B. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^4(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^4(\text{N}_2) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}$

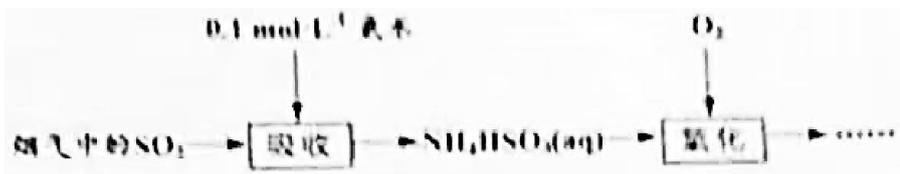
C. 步骤 I 可描述为 NH_3 吸附到 MnO_2 表面与表面吸附氧反应生成 $-\text{NH}_2$ 和 H_2O ，同时 MnO_2 被还原为 Mn_2O_3 ；烟气中的 NO 和 $-\text{NH}_2$ 反应生成 N_2 和 H_2O

D. 该反应中每消耗 1 mol O_2 ，转移电子的数目约为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$

11. 室温下，探究 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液的性质，下列实验方案不能达到探究目的的是（ ）

选项	探究目的	实验方案
A	溶液中是否含有 Fe^{3+}	向 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液滴加几滴 KSCN 溶液，观察溶液颜色变化
B	Fe^{3+} 是否具有氧化性	向 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液滴加适量 Na_2S 溶液，观察生成沉淀的颜色
C	Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 分解	向 $2 \text{ mL } 5\% \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中滴加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液，观察滴加 FeCl_3 溶液前后气泡产生情况
D	Fe^{3+} 与 I^- 的反应是否存在限度	取 $2 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液和 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液混合，充分反应后，再加 $2 \text{ mL } \text{CCl}_4$ ，振荡、静置，取上层清液滴加少量 KSCN 溶液，观察溶液颜色变化

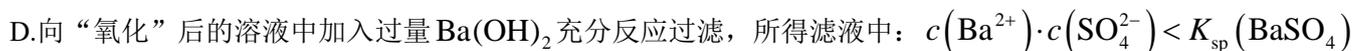
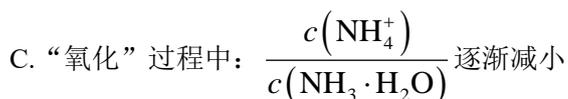
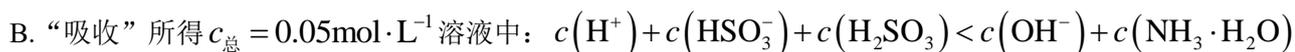
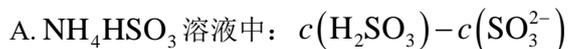
12. 一种脱除燃煤烟气中 SO_2 的方法如题 12 图所示。室温下用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水吸收 SO_2 ，若通入 SO_2 所引起的溶液体积变化和 H_2O 挥发可忽略，溶液中含硫物种的浓度 $c_{\text{总}} = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-)$ 。



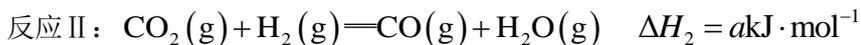
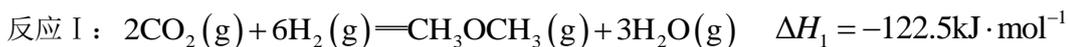
题 12 图

已知： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$ ， H_2SO_3 的 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ 。

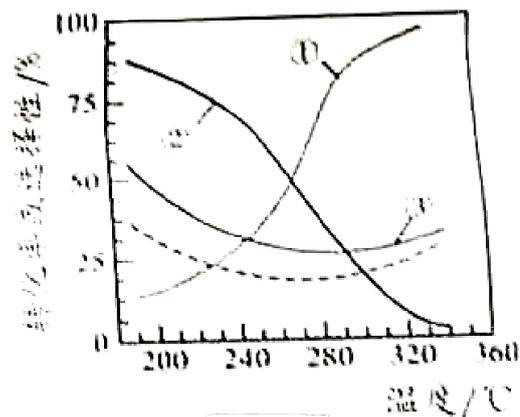
下列说法正确的是 ()



13. CO_2 催化加氢可合成二甲醚，发生的主要反应有：



在恒压、 $n_{\text{始}}(\text{CO}_2) : n_{\text{始}}(\text{H}_2) = 1 : 3$ 时，若仅考虑上述反应，平衡时 CH_3OCH_3 和 CO 的选择性及 CO_2 的转化率随温度的变化如题 13 图中实线所示。



题 13 图

CH_3OCH_3 的选择性 = $\frac{2n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{n_{\text{反应}}(\text{CO}_2)} \times 100\%$ 。下列说法正确的是 ()

A. $a < 0$

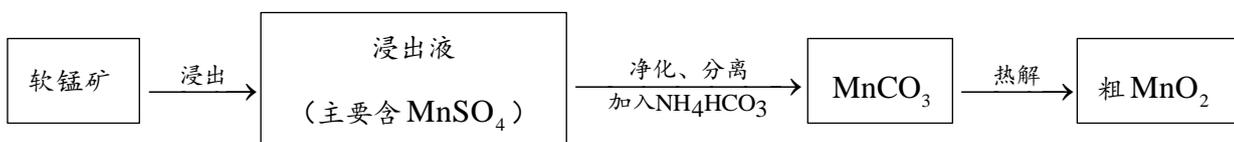
B. 图中曲线①表示平衡时 CO_2 转化率随温度的变化

C. 平衡时 H_2 转化率随温度的变化可能如图中虚线所示

D.200~280℃，温度越高，平衡时 CH_3OCH_3 的物质的量越小

二、非选择题：共 4 题，共 61 分。

14. (15 分) MnO_2 在电池中有重要应用。以软锰矿（含 MnO_2 及少量 Fe 、 Al 的氧化物）为原料制备粗二氧化锰颗粒的过程如下：



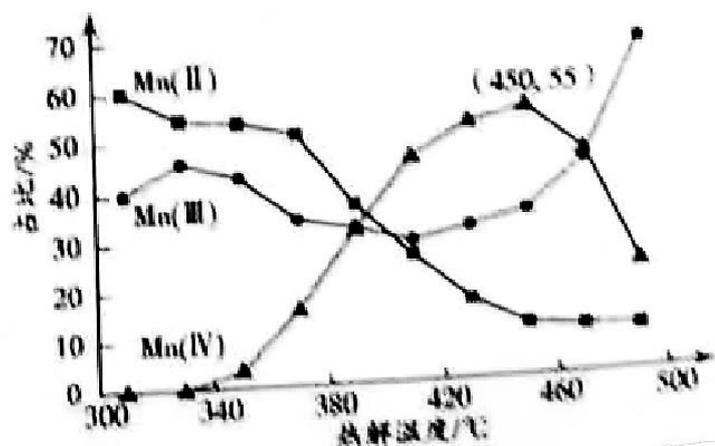
(1) 浸出。用 H_2SO_4 和 FeSO_4 可溶解软锰矿，生成 Mn^{2+} 的离子方程式为_____。

(2) 净化、分离。

①浸出液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 可加入 NaOH 溶液并调节溶液 pH 在 5~6 之间，转化为沉淀去除。溶液的 pH 不能超过 6 的原因是_____。

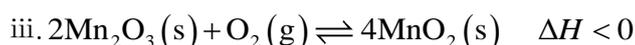
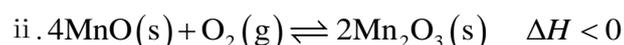
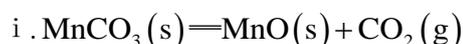
②为减少碱用量，可以通过稀释浸出液除去 Fe^{3+} ，结合离子方程式解释原理：_____。

(3) 热解。在一定空气流速下，相同时间内 MnCO_3 热解产物中不同价态 Mn 的占比随热解温度的变化如右图。



注：图中 $\text{Mn}(\text{II})$ 等表示化合物中锰元素的价态

MnCO_3 热解过程中涉及如下化学反应：



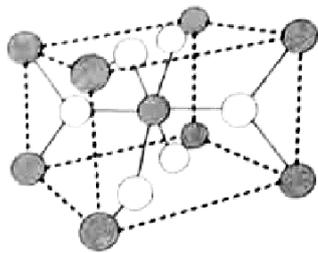
①为了增大产物中 MnO_2 的占比，除控制温度在 450℃ 左右外，还可采用的措施有

②温度升高，产物中 MnO 的占比降低，可能的原因是_____。

(4) 测定 MnO_2 的纯度。称取 0.1450g MnO_2 粗品置于具塞锥形瓶中，加水润湿后，依次加入足量稀硫酸和过量 KI 溶液。盖上玻璃塞，充分摇匀后静置 30min。用 $0.1500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 ，消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

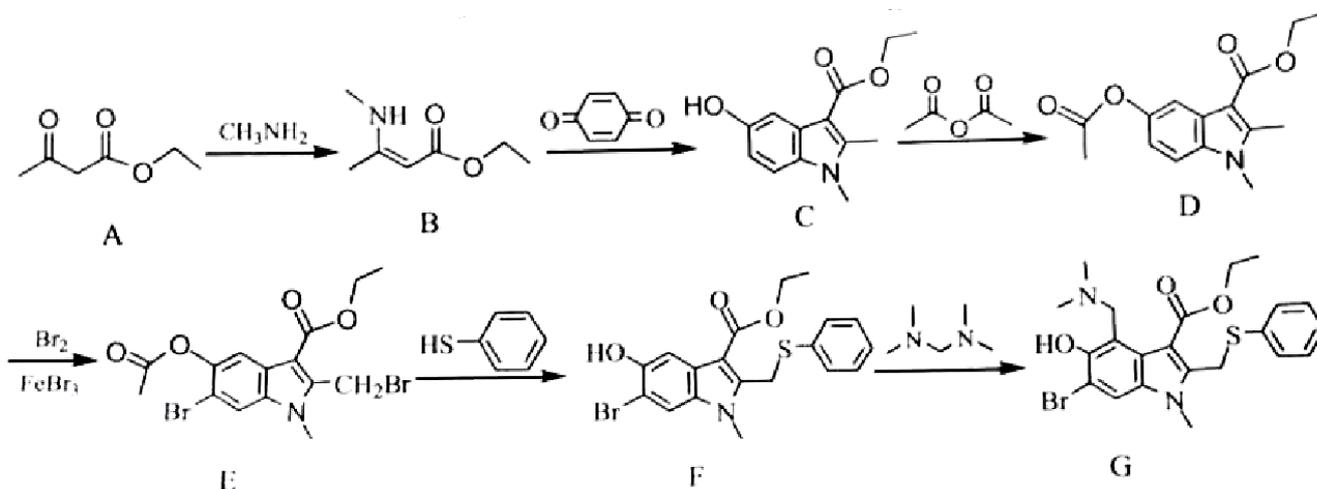
标准溶液 20.00 mL。滴定反应为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。计算粗品中 MnO_2 的质量分数_____。(写出计算过程)。

(5) 分析 MnO_2 的结构。题 14 图是 MnO_2 的一种晶型的晶胞，该晶胞中 O^{2-} 所围成的空间构型是_____。



题 14 图

15. (15 分) 化合物 G 是一种抗病毒和调节免疫力的药物，其合成路线如下：



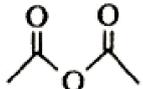
(1) 化合物 G 中碳原子的杂化轨道类型为_____。

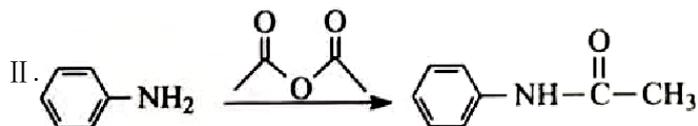
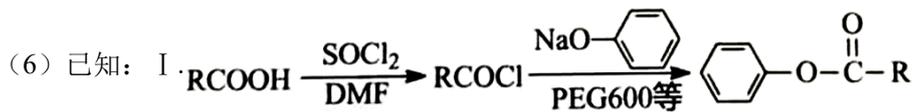
(2) D→E 的反应类型为_____。

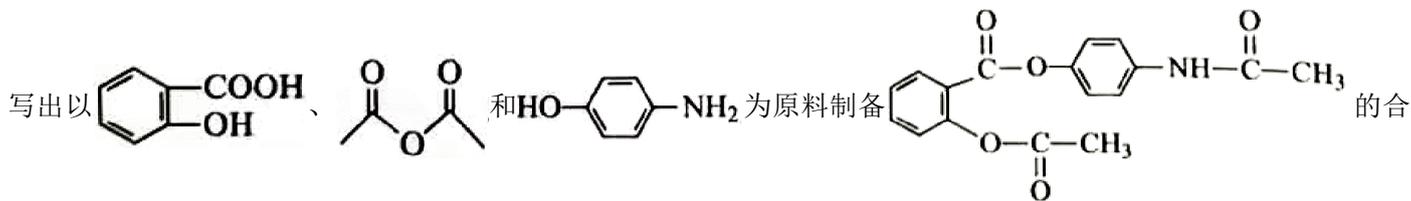
(3) A→B 的过程为先发生加成反应，再发生消去反应，写出消去过程中另一种主要副产物(含 2 个甲基)的结构简式：_____。

(4) 写出同时满足下列条件的 C 的一种同分异构体的结构简式：_____。

分子中含有苯环和四个甲基，核磁共振氢谱有四个峰；能与银氨溶液发生银镜反应。

(5) 乙酸和乙酸酐 () 均可以发生酯化反应，但 C→D 反应采用乙酸酐而不采用乙酸的可能原因是_____。



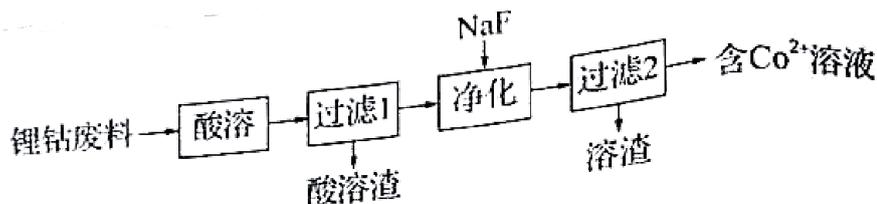


成路线流程图（无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干）。

16. (15分) 钴及其化合物在工业生产中有着广阔的应用前景。

已知： Co^{2+} 不易被氧化， Co^{3+} 具有强氧化性； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 具有较强还原性， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 性质稳定。

(1) 从锂钴废料（主要成分为 LiCoO_2 ）分离 Co^{2+} 。



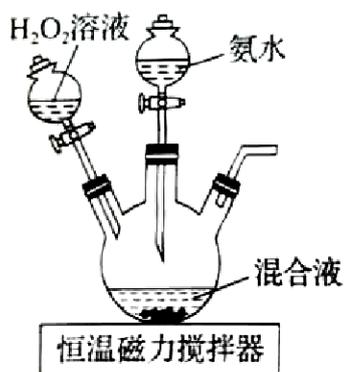
① Co^{2+} 的电子排布式为_____。

② “酸溶”时不选择浓 HCl 的理由是：▲

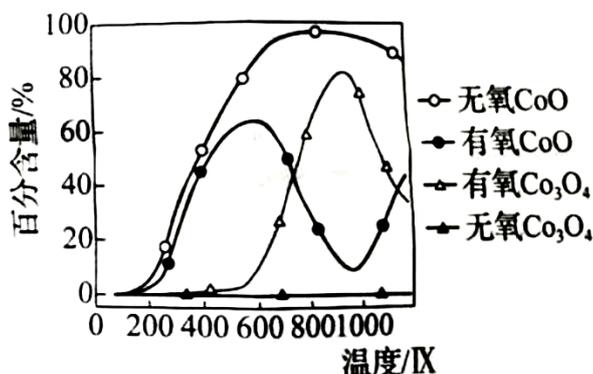
③ “净化”时，加 NaF 固体是将 Li^+ 转化为沉淀，“净化”后溶液中 $c(\text{F}^-) = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若“过滤1”后溶液中 Li^+ 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则“净化”后 $c(\text{Na}^+) =$ _____。[溶液体积变化忽略不计，不考虑其他离子影响。25℃时 $K_{\text{sp}}(\text{LiF}) = 2.0 \times 10^{-3}$]

(2) 从由 CoCl_2 制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

实验过程：称取研细的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10.0g 和 NH_4Cl 50g 于烧杯中溶解，将溶液转入三颈烧瓶，分液漏斗中分别装有 25 mL 浓氨水，5 mL 30% 的 H_2O_2 溶液，控制反应温度为 60℃，打开分液漏斗，反应一段时间后，得 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液。实验装置如题 16 图-1 所示。



题 16 图-1



题 16 图-2

① 由 CoCl_2 制备 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液的离子方程式为_____。

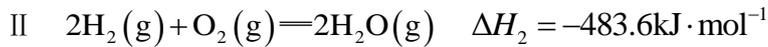
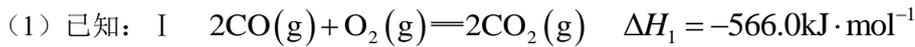
② 分液漏斗中液体加入三颈烧瓶中的顺序为_____。

(3) CoCO_3 热分解制备 Co_3O_4 。

有氧和无氧环境下， CoCO_3 热解所得 Co_3O_4 和 CoO 的百分含量与温度关系如题 16 图-2 所示。请补充完整由 CoCO_3 制备较纯净的 Co_3O_4 实验方案，取一定质量的 CoCO_3 于热解装置中，_____，干燥。

(已知： Co_3O_4 、 CoO 均难溶于水。 Co_3O_4 难溶于酸， CoO 能溶于酸中。须使用的试剂有： $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ ，蒸馏水， BaCl_2 溶液)

17. (16 分) 将 CO_2 转化为 HCOOH 能存效减少 CO_2 排放。

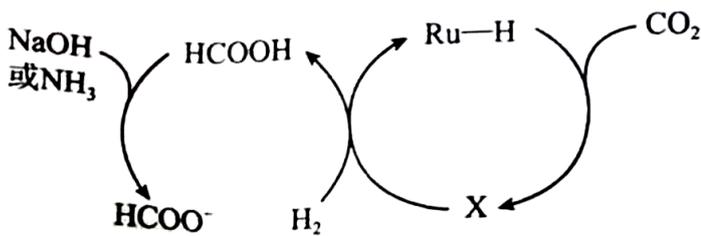


(2) 325°C 时，水在 Mn 粉表面产生 H_2 和 MnO ， H_2 再与 CO_2 反应生产甲酸。

①由 H_2O 、 Mn 、 CO_2 制备甲酸的化学方程式为_____。

②直接加热 H_2 与 CO_2 难以生成甲酸，该条件下能较快生成甲酸的原因是_____。

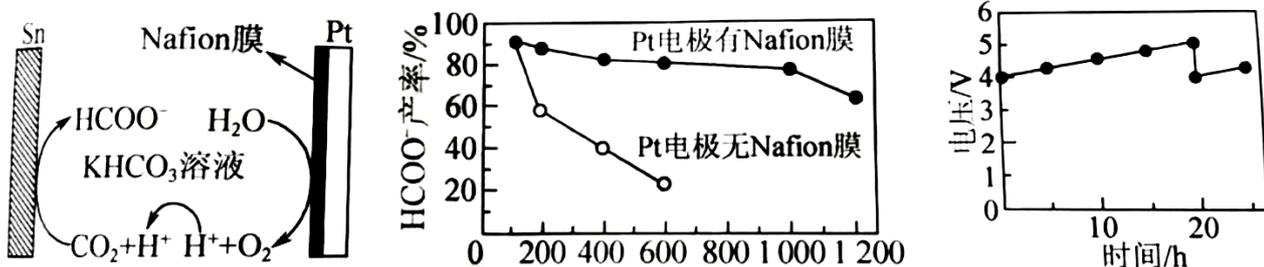
(3) 科学家利用 CO_2 在 Ru (与 Fe 同族) 基催化剂上加氢成功制得甲酸。其过程如下图所示。



① CO_2 与 $\text{Ru}-\text{H}$ 通过加成形成中间体 X ，画出中间体 X 的结构式：_____。

②反应过程中加入 NaOH 或 NH_3 的目的是_____。

(4) CO_2 通过电解法转化为 HCOO^- 的反应机理如题 17 图-1 所示。Pt 电极上覆盖的 Nafion 膜是一种阳离子交换膜，对浓度不高的 HCOO^- 有较好的阻拦作用，可让 H_2O 自由通过。



题 17 图-1

题 17 图-2

题 17 图-3

① Sn 电极上生成 HCOO^- 的电极反应式为_____。

② 电路中通过的电量与 HCOO^- 产率的关系如题 17 图-2 所示。相同条件下, Pt 电极有 Nafion 膜 HCOO^- 产率明显提高, 但电量 > 1000C 后又显著下降, 可能原因是_____。

③ 若电解时将 Nafon 膜置于两个电极中间, 保持电流恒定, 20h 时向阳极区补充 KHCO_3 , 电压与时间关系如题 17 图-3 所示。0~20h, 电压增大的原因是_____。